

卒業論文

筑後川全流域調査によるリン、窒素、イオウの空間変動  
特性と他の河川との比較

北九州市立大学 国際環境工学部 環境化学プロセス工学科

石上 智英

## 目次

1. 概要 Abstract	4
2. 緒言 Introduction	5
2-1 リン	
2-2 窒素	
2-3 クロロフィル	
2-4 本研究の目的	
3. 実験 Materials and Methods	7
3-1 調査地	
3-1-1 筑後川の地理情報	
3-1-2 筑後川の歴史	
3-2 サンプルング方法	
3-3 リン測定	
3-3-1 全リン	
3-3-2 無機態リン	
3-3-3 有機態リン	
3-4 窒素濃度測定	
3-4-1 全窒素	
3-4-2 無機態窒素	
3-5 他の河川（遠賀川、城井川）と筑後川の比較	
3-5-1 比較河川の概要	
4. 結果及び考察 Results and Discussion	17
4-1. リン	
4-2. 窒素	
4-3. TP/TN	
4-4. イオウ	
4-5. 他の河川（遠賀川、城井川）との筑後川の比較	

5. 結論 Conclusion	20
6. 謝辭 Acknowledgements	20
7. 参考文献 Reference	20
8. 付録	22

## 1. 概要 Abstract

生活環境・産業構造の変化により、陸域から河川に排出される負荷は増大し、様々な水環境の変化を引き起こしている。これまで、水質問題は限られた範囲（点源、面源）からの影響について考えられてきた。しかし、近年、山から川、さらに海へと、物質を運ぶ水系・流域全体をみた、より広い視点から水環境問題を捉える必要性が強調されている。同時に、陸域から海域への物質収支は、地球規模の生態系保全や生物多様性問題を考える上で重要な課題である。これまで、水質を評価する指標として、T-NやT-P、COD、BODなどが使用されてきた。これらの指標は、汚染された水域における水質悪化の状態を知る上で非常に有効である。しかし、陸域に存在する停滞水域における物質貯留による水質変化や人為的影響の少ない山地流域におけるダム貯水池での水質悪化の事実は、水質変化がただ単に栄養塩供給の多い流域に限った問題ではないことを示している。また、シリカ欠損にいられているような、陸域の水質変化が海域の生態系バランスの変化に与える影響を考えるためには、粒子性物質の構成や栄養塩の形態を知ることが重要である。（石塚、寺本：2005）

特に河川の富栄養化問題は事業や生活排水からの点源汚染などの特定汚染源のみの対策では解決できず、農業や畜産排水、雨天時に山林から流出する水によって引き起こされる汚染の面源汚染と合わせた両方の対策を行う必要がある。しかし現状では河川管理のために行っている測定ではポイント数が少なく、筑後川全流域でも6地点しかないため面源汚染を詳細に把握することはできない。

そこで本研究では筑後川全流域を対象として、上流から河口まで1km間隔158地点の採水を行い分析することで、点源汚染に加え、面源汚染を明らかにすることを目的として夏季から冬季の期間内に3回調査を行った。

**【Abstract】** In order to evaluate the relationship between dynamics of nutrition salt and abundance of phytoplankton ,we surveyed water chemistry from the river mouth of the Chikugogawa river up to the origin of the Kusugawa river, a tributary of the Chikugogawa river. We analyzed river water chemistry at 158 sampling points in Chikugogawa river. And we compared river characteristic of the Chikugogawa river with Ongagawa river and Kiigawa river, especially focusing on phosphorus, nitrogen and sulfur dynamics.

## 2. 緒言 Introduction

### 2-1 リン

窒素とともに藻類の必須元素であり、生活排水や合成洗剤から栄養塩として河川に流入する。リンは水中で種々の形態の化合物で存在し無機態と有機態、溶解性と粒子性に区別され、無機態リンはさらにオルトリン酸塩と重合リン酸塩に分けられる。(図2-1)

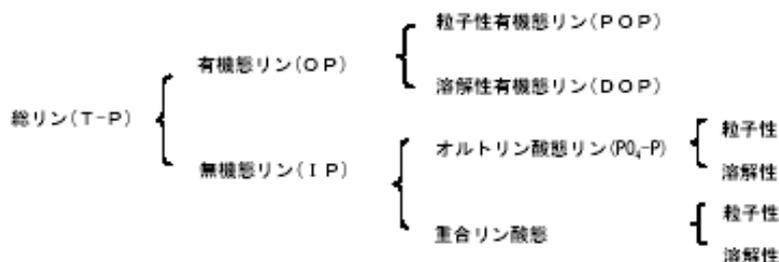


図2-1. 水中におけるリンの形態

リンはしばしば低濃度で存在するので、植物プランクトンに対し普遍的な増殖制限要因である。ほとんどのリンは、生物的に利用できない粒子の形で存在している(HORNE and GOLDMAN: 1983)。さらに、集水域における植物の根と土壌は窒素よりもリンの方をはるかに多量に保持する。生きた動植物が必要とするリンの量は窒素に比べはるかに少ない。普通、N:Pの濃度比は10:1であって、これよりも高い比を示す場合はリンの欠乏を示している。集水域では、リン酸態リンはカルシウムやアルミニウム・鉄と結合して土に吸着されるため、肥料からのリン酸態リンでさえも、やがて植物の成長に役立たなくなる。したがってリン酸態リンは地下水とともに容易に移動して表層流にはいりこむことはなく、河川における多量のTPの流入は、主として洪水や台風の際に攪乱された土地からの土壌粒子侵食によるものである。溶解性リン酸の供給源は家庭排水、農業排水およびいくつかの産業排水であり、これらの排水は人為的富栄養化を引き起こしてきた。下水の2次処理水は5-8ppmの $PO_4-P$ を含んでいる。

### 2-2 窒素

水中に含まれるすべての窒素化合物(総窒素)は無機態窒素と有機態窒素に大別され、無機態窒素はアンモニウム態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素に、有機態窒素はタンパク質に起因するもの(アルブミノイド窒素等)と非タンパク性のものに分けられる。(図2-2)有機態窒素は、藻類等の体内に取り込まれたものとそれ以外のものという意味で、粒子性有機態窒素と溶解性有機体窒素に区別する場合がある。無機態窒素にも粒子性ものが無いわけではなく(懸濁粒子に吸着されているもの等)、ほとんどの部分は溶解性である。

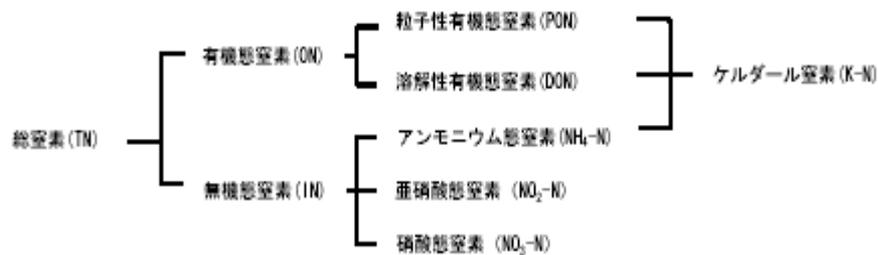


図2-2. 水中における窒素の形態

有機態窒素は、微生物の働きによってアンモニウム態窒素に分解される。好気的環境でアンモニウム態窒素は更に硝化菌の働きによって亜硝酸態窒素から硝酸態窒素へと変化し、この変化を硝化という。嫌気的環境では、逆に硝酸態→亜硝酸態→アンモニウム態という変化が起こり、硝酸態窒素や亜硝酸態窒素の一部は、脱窒菌（嫌気的条件下で硝酸、亜硝酸中の酸素を呼吸基質として利用できる細菌群を指し、硝酸、亜硝酸中の窒素はガスの形態に還元される）の働きで窒素ガスとして大気中に揮散する。（図2-3）

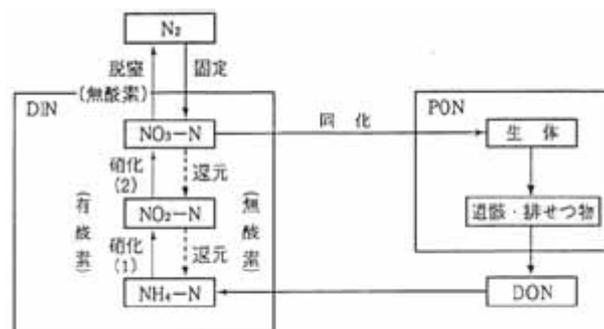


図2-3. 水中における窒素の循環

窒素は生物体を構成する主要元素の1つであり、特に植物の生育にはリン、カリウム等とともに重要な元素で、窒素化合物を多く含む河川水が、湖沼、内湾等の閉鎖性水域に流入すれば、その水域の富栄養化が促進される。無機態窒素はいずれの形でも植物の栄養素として利用され、閉鎖性水域における生物の内部生産を考えるうえで主要要素となる。湖沼及び海域についてリンとともに窒素の環境基準が定められている。

### 2-3 クロロフィル

クロロフィル（葉緑素）はクロロフィル a、b、c、d があり、クロロフィル a は光合性細菌を除く全ての緑色植物に含まれるもので、藻類の存在量の指標として用いられる。クロロフィル b は高等植物および緑藻類に、クロロフィル c は褐藻、渦鞭毛藻、珪藻等にクロロフィル a とともに含まれている。クロロフィル d は紅藻類に含まれている。

貧栄養の湖沼・貯水地などでは、クロロフィル a は通常  $\mu\text{g/L}$  以下であるが、富栄養化した湖沼・貯水地などでは、植物プランクトンの増殖によってクロロフィル a は  $100\mu\text{g/L}$  以上、極端な場合には数百  $\mu\text{g/L}$  に達することがある。

#### 2-4 本研究の目的

河川の富栄養化問題は事業や生活排水からの特定汚染源のみの対策では解決できず、自然系、市街地系等の面源汚染の対策を行う必要がある。しかし現状では河川管理のために行っている測定ではポイント数が少なく、筑後川全流域でも 6 地点しかないため面源汚染を把握することはできない。

そこで本研究では筑後川全流域を対象として、上流から河口まで 1km 間隔で採水を行うことで、点源汚染に加え、面源汚染を明らかにすることを目的として夏季から冬季の期間内に 3 回調査を行った。

また筑後川に次ぐ九州第 2 位の 1 級河川の遠賀川、福岡県築上郡築上町を流れる城井川で行った同様の調査のデータを参照して各河川の特徴を比較し検討を行った。

### 3. 実験 Materials and Methods

#### 3-1 調査地

##### 3-1-1 筑後川の地理情報

本研究の調査地である筑後川は、その源を熊本県阿蘇郡瀬の本高原に発し高峻な山岳地帯を流下し日田市において、くじゅう連山から流れ下る玖珠川を合わせ典型的な山間盆地を流下する。そして夜明峡谷を過ぎ、佐田川、小石原川、巨瀬川及び宝満川等多くの支川を合わせながら、肥沃な筑紫平野を貫流し、早津江川を分派して有明海に注ぐ。幹川流路延長は 143km、流域面積は  $2,860\text{km}^2$  であり、流域の土地利用状況は、山林が約 56%、水田や果樹園等の農地が約 21%、宅地等市街地が約 23% となっている。

(筑後川河川事務所 : <http://www.qsr.mlit.go.jp/chikugo/shiru/01-gaiyou/chikugo/index.html>)

##### 3-1-2 筑後川の歴史

上流域が九州山地の多雨地であるために水量が多く、古来より水害が多発したため、治水工事は江戸時代に佐賀藩により始められたが、一貫性に乏しく、明治 20 年代に入って近代的な改修工事が開始された。1921 年 (大正 10) の洪水を契機に本格的な改修工事に入ったが、53 年 (昭和 28) の大水害により 57 年以降松原、下釜 (しもうけ) 両ダム建設を含む抜本的治水対策がたてられ、73 年には工事実施基本計画を改定、現在に至っている。

農業用水としての利水も早く、江戸時代より福岡県うきは市の大石堰、朝倉市の山田堰、大刀洗町の床島堰など多数の井堰、用水路などが築かれて総灌漑面積は約 5 万 5000ha に及ぶ

が、1975年には江川ダム、83年には久留米市に筑後大堰が建設され、福岡市をはじめとする都市用水としての利用も進んでいる。水運も古くから盛んで若津、日田などの河港を発達させる一方、鐘ヶ江、青木島など多数の渡しがあったが、現在では架橋が進み、ほとんど消滅した。河口左岸の大川市は家具工業、久留米市城島町は酒造業が盛んであり、その運搬のために国鉄佐賀線（1987年廃止）筑後川橋梁（1935完成）は九州唯一の昇開式可動橋であった。河口付近では有明海の干潟を利用して干拓地が広がる。また、ノリ養殖をはじめ、有明海特有の魚貝類の漁も盛んであったが、近年は環境汚染と生物の減少が深刻な問題となっている。包蔵水力は約30万キロワットで、発電所が23か所で総最大出力は約22万キロワット（2004）である。

### 3-2 サンプルング方法

河川の富栄養化問題解決には地域間の物質移動量の制御や、特定の地域に過量の物質を蓄積させないことなど、原因物質の移動過程やフラックスを評価し点源汚染と面源汚染の両方の対策を行う必要がある。しかし、実際河川管理のために行っている測定ではポイント数が少なく、実際筑後川河川事務所で報告されているサンプルポイント数は6点のみである。このため面源汚染の影響を明らかにすることはできない。そこで今回はサンプルングポイントをふやし、筑後川源流（鳴子川：大分県九重町）より河口（福岡県大川市）まで河口から1 km 間隔に設置した 158 地点で採水を行った。また調査は 2008 年 8 月 22 日、11 月 13 日、12 月 17 日、2009 年 3 月 9、10 日の合計 4 回行った。

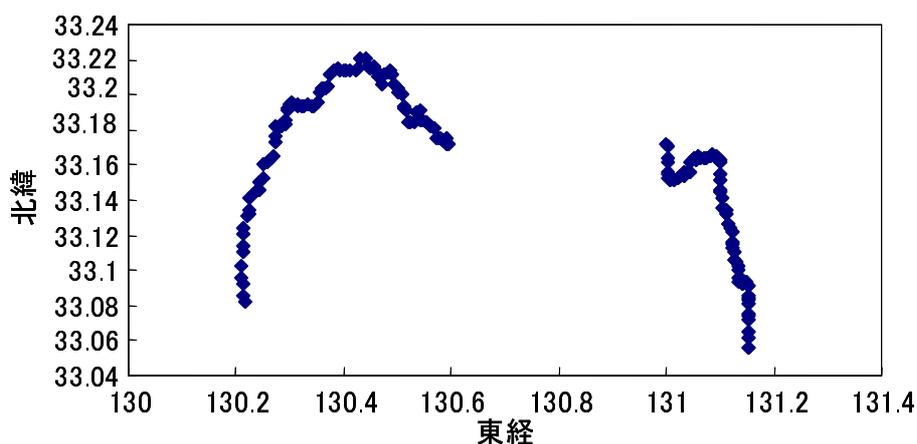


図 3-2. 筑後川におけるサンプルングのポイント

表3-2. 筑後川サンプルポイント詳細

採水 番号	上流 までの 距離)	最寄りの橋	緯度			経度		
			度	分	秒(***)	度	分	秒(***)
	km							
1	0		33	8	219	130	21	583
2	1		33	8	526	130	21	309
3	2		33	9	244	130	21	199
4	3		33	9	574	130	21	128
5	4		33	10	293	130	21	81
6	5		33	11	16	130	21	156
7	6	新田大橋	33	11	377	130	21	271
8	7		33	12	55	130	21	323
9	8		33	12	404	130	21	384
10	9	大川橋	33	13	4	130	22	65
11	10		33	13	152	130	22	409
12	11		33	13	471	130	22	468
13	12	鐘ヶ江大橋	33	14	156	130	22	598
14	13		33	14	394	130	23	226
15	14		33	14	535	130	24	16
16	14.5	青木中津大橋	33	14	565	130	24	217
17	15		33	15	12	130	24	428
18	16	六五郎橋	33	15	297	130	25	53
19	17		33	16	17	130	25	265
20	18	下田大橋	33	16	158	130	26	14
21	19		33	16	265	130	26	369
22	20	天建寺橋	33	16	543	130	27	38
23	21		33	17	28	130	27	208
24	22		33	17	588	130	27	168
25	23		33	18	17	130	27	376
26	24		33	18	174	130	28	147
27	24.5	筑後大堰	33	18	161	130	28	399
28	25		33	18	263	130	29	53
29	26	豆津橋	33	18	533	130	29	163
30	27		33	19	166	130	29	412

31	27.5	長門石橋	33	19	283	130	29	478
32	28		33	19	403	130	30	64
33	29	小森野橋	33	19	558	130	30	415
34	30	久留米大橋	33	19	443	130	31	306
35	30.7	宮ノ陣橋	33	19	329	130	31	532
36	31		33	19	304	130	32	94
37	32	筑後川大橋	33	19	337	130	32	457
38	33	合川大橋	33	19	443	130	33	226
39	34	神代橋	33	19	391	130	34	17
40	35		33	19	386	130	34	42
41	36		33	19	543	130	35	117
42	37		33	20	169	130	35	399
43	38		33	20	376	130	36	103
44	38.5	大城橋	33	20	367	130	36	345
45	39		33	20	367	130	36	525
46	40		33	20	52	130	37	234
47	41	筑後川橋	33	21	122	130	37	564
48	42		33	21	334	130	38	28
49	43		33	21	473	130	39	37
50	44		33	21	441	130	39	366
51	45		33	21	421	130	40	159
52	46	両筑橋	33	21	421	130	40	517
53	47		33	21	432	130	41	346
54	48		33	21	412	130	42	14
55	49		33	21	544	130	42	505
56	50	朝羽橋	33	22	1	130	43	222
57	51		33	22	113	130	44	3
58	52		33	21	596	130	44	362
59	53		33	21	509	130	45	105
60	54		33	21	561	130	45	485
61	55		33	21	391	130	46	229
62	56	原鶴大橋	33	21	1	130	46	385
63	57		33	20	544	130	47	92
64	58		33	21	127	130	47	393
65	59		33	21	295	130	48	127

66	60	昭和橋	33	21	365	130	48	48
67	61		33	21	153	130	49	155
68	62		33	20	581	130	49	472
69	63		33	20	331	130	50	94
70	64	左岸の道路	33	20	82	130	50	333
71	65		33	20	178	130	50	397
72	66		33	20	28	130	51	85
73	67		33	19	362	130	51	275
74	67.7	夜明大橋	33	19	201	130	51	469
75	68		33	19	131	130	51	535
76	69		33	18	465	130	52	127
77	70		33	18	427	130	52	486
78	71		33	18	442	130	53	276
79	72		33	19	47	130	53	527
80	73		33	19	136	130	54	211
81	73.7	三隅橋	33	18	567	130	54	394
82	74		33	18	523	130	54	496
83	75		33	18	388	130	55	214
84	75.3	台霧大橋	33	18	395	130	55	29
85	76		33	18	392	130	55	567
86	77		33	18	226	130	56	296
87	78	小淵橋	33	18	95	130	57	31
88	79	小ヶ瀬橋	33	17	537	130	57	253
89	80		33	17	538	130	57	592
90	80.5	女子畑橋	33	17	471	130	58	156
91	81		33	17	414	130	58	303
92	82		33	17	425	130	58	583
93	82.3	榎釣橋	33	17	477	130	59	86
94	83		33	17	514	130	59	272
95	84	新境橋	33	17	233	130	59	264
96	85		33	17	199	130	59	528
97	85.4	名称不明	33	17	152	131	0	34
98	86	合田橋	33	17	68	131	0	247
99	87		33	16	365	131	0	361
100	88		33	16	139	131	0	338

101	89	名称不明	33	15	555	131	0	399
102	89.4	名称不明	33	15	444	131	0	385
103	90		33	15	272	131	0	448
104	91	湯山橋	33	15	144	131	0	577
105	92	新湯山橋	33	15	188	131	1	341
106	93		33	15	27	131	2	99
107	94		33	15	334	131	2	472
108	95		33	15	387	131	3	166
109	95.6	市ノ村橋	33	15	467	131	3	296
110	96		33	15	55	131	3	354
111	97	名称不明	33	15	598	131	4	103
112	98		33	15	568	131	4	462
113	99		33	16	106	131	4	551
114	100		33	16	355	131	5	108
115	101		33	16	306	131	5	437
116	102	みゆき橋	33	16	488	131	6	25
117	103		33	16	345	131	6	309
118	104		33	16	338	131	7	102
119	105	ひろせ交差点	33	16	433	131	7	376
120	106		33	16	537	131	8	73
121	107		33	16	599	131	8	43
122	108	協心橋	33	16	475	131	9	167
123	108.5	メルヘン大橋	33	16	439	131	9	37
124	109		33	16	401	131	9	543
125	109.5	中島橋	33	16	281	131	10	74
126	110		33	16	145	131	10	174
127	111		33	15	464	131	10	11
128	112	あわの橋	33	15	163	131	10	33
129	112.7	新牧口橋	33	14	515	131	10	59
130	113		33	14	446	131	10	85
131	114		33	14	166	131	10	246
132	115		33	13	566	131	10	483
133	116	松平橋	33	13	384	131	11	131
134	117		33	13	197	131	11	333
135	118	鳴子橋	33	12	582	131	11	484

136	119		33	12	36	131	12	45
137	120	名称不明	33	12	166	131	12	249
138	120.7	名称不明	33	11	585	131	12	304
139	121		33	11	497	131	12	339
140	122		33	11	248	131	12	442
141	123		33	11	28	131	12	505
142	123.3	名称不明	33	10	568	131	12	538
143	124		33	10	433	131	13	81
144	125	夢大吊橋	33	10	257	131	13	362
145	126		33	10	3	131	13	296
146	126.3	名称不明	33	9	514	131	13	332
147	127		33	9	336	131	13	424
148	128		33	9	26	131	14	153
149	128.5	名称不明	33	9	288	131	14	268
150	129		33	9	419	131	14	326
151	130	名称不明	33	9	3	131	15	62
152	131	名称不明	33	9	131	131	15	343
153	132		33	8	537	131	15	457
154	132.4	名称不明	33	8	441	131	15	396
155	133		33	8	329	131	15	437
156	134		33	8	107	131	15	327
157	134.7	名称不明	33	7	525	131	15	282
158	135		33	7	447	131	15	262
159	136		33	7	143	131	15	271
160	137		33	6	488	131	15	397
161	138		33	6	187	131	15	425
162	139	坊ヶつるキャン プ場	33	5	58	131	15	369

### 3-3 リン測定

リンは水中で様々な形態をとるが本研究では全リン、無機態リン（リン酸態リン）有機態リンを測定した。

### 3-3-1 全リン

2. 緒言で述べたようにリンは水中で様々の形態の化合物で存在しており、全リンはリン化合物全体のことで、無機態リンと有機態リンに分けられる。無機態リンはオルトリン酸態リンと重合リン酸に分けられる。オルトリン酸態リンとは正リン酸あるいはリン酸ともいわれ、リン酸イオンとして存在するリンで pH によって  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  等の形で存在する。重合リン酸はリン酸が多数重合した形態でメタリン酸、ピロリン酸等で、人為的影響が強く、分解され最終的にはオルトリン酸態リンになる。有機態リンは粒子性有機態リンと溶解性有機態リンに分けられる。粒子性有機態リンは藻類をはじめとする水中の微生物体やその死骸の成分として存在するものが主体で、藻類の発生状況の指標に用いられることがある。有機態リンは水に溶解している状態で存在する。リン化合物も窒素化合物と同様に、動植物の成長に欠かせない元素だが、富栄養化するとプランクトンの異常増殖の要因となり赤潮等が発生する。全リンは河川には環境基準値がなく、湖沼・海域に定められている。富栄養化の目安としては、0.02mg/L 程度とされている。

全リンはペルオキシ二硫酸カリウム分解・モリブデン青法を用いた (Wetzel and Likens : 1979)。実験手順は次の通りである。

1. ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液：ペルオキシ二硫酸カリウムをイオン交換水に入れ 5%水溶液を調製した。
2. モリブデン酸アンモニウム水溶液：パラモリブデンアンモニウム3.0g をイオン交換水に溶かし100mlに調製した。
3. 硫酸：濃硫酸35mlを225mlのイオン交換水に加え調製した。
4. アスコルビン酸水溶液：L-アスコルビン酸2.7gを50mlのイオン交換水に溶解し調製した。
5. 吐酒石（酒石酸アンチモニルカリウム）水溶液：0.068gの酒石酸アンチモニルカリウムをイオン交換水50mlに溶かし水溶液を調製した。
6. 混合試薬酸化剤：上で調整したモリブデン酸アンモニウム水溶液と硫酸、アスコルビン酸水溶液、酒石酸アンチモニルカリウム水溶液を2：5：2：1の割合（体積比）で混ぜ調製した。
7. 標準リン酸塩溶液：105℃、24時間乾燥させた1.433gのリン酸二水素カリウムを水に溶かし、溶解後1Lに希釈する。この溶液は1000mg/Lとなる。これをもとに0、0.25、0.5、1.0、2.0mg/Lの濃度の溶液を調整した。
8. 共栓付き試験管にサンプルと標準リン酸溶液5つをそれぞれ10mlずつとり、それらに5%ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を1.6mlずつ加えた。
9. サンプルと5つの濃度の硝酸カリウム水溶液を121℃で30分オートクレーブ処理を行った。
10. 調製した混合試薬を1.16mlずつ加えた。

11. 混合試薬を加えた後2時間以内に885nmの波長で測定する。標準リン酸溶液で検量線を作成したあとにそれを元にサンプルの濃度を測定した。
12. 残ったサンプル液などの廃液はモリブデン及びアンチモンが含まれているので廃液タンクに保管し、重金属処理を行った。

### 3-3-2 無機態リン

無機態リンはDIONEXのイオンクロマトグラフィー(DX120)を用いて測定した。全てのサンプルを24時間以内に0.22  $\mu\text{m}$ のセルロースアセテートメンブランフィルターで1mlろ過し、共試サンプルとした。陽イオン・陰イオン混合構成溶液によってそれぞれ、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 と希釈した検量線(1.0のとき $\text{PO}_4^{3-}$ :30ppm)を作成した。炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウム水溶液を溶離液としカラム (IonPac As14) に流し、サンプルを流して濃度を測定した。

### 3-3-3 有機態リン

リンを含む有機物の総称で藻類などの体内に取込まれた状態で粒子として存在する粒子性有機態リン (POP)、水に溶解している状態で存在するリンの溶解性有機態リン (DOP)がある。有機態リンは上で求めた全リン濃度から無機態リン濃度を引いて求めた。

## 3-4 窒素濃度測定

窒素は水中で様々な形態をとるが本研究では全窒素および無機態窒素(アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素)を測定した。

### 3-4-1 全窒素

全窒素は窒素化合物全体のことだが、溶存窒素ガス( $\text{N}_2$ )は含まれない。全窒素は無機態窒素と有機態窒素に分けられ、無機態窒素はアンモニウム態窒素( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、亜硝酸態窒素( $\text{NO}_2\text{-N}$ )、硝酸態窒素( $\text{NO}_3\text{-N}$ )に分けられ、有機態窒素はタンパク質に起因するものと、非タンパク性のものに分けられる。窒素は動植物の増殖に欠かせない元素だが、富栄養化するとプランクトンの異常増殖の要因となり赤潮等が発生する。全窒素は河川には環境基準値がなく、湖沼ではI~V類型で1.0mg/L以下(表3-4-1)また海域にも定められ1.0mg/L以下となっている。富栄養と貧栄養の限界値は0.15~0.20mg/L程度とされている(生活環境項目)

表 3-4-1. 湖沼での全窒素の環境基準値

類型	利用目的の適応性	基準値
I	自然環境保全及びII以下の欄に掲げるもの	0.1mg/L以下
II	水道1、2、3級（特殊なものを除く。）、水産1種、水浴及びIII以下の欄に掲げるもの	0.2mg/L以下
III	水道3級（特殊なもの）及びIV以下の欄に掲げるもの	0.4mg/L以下
IV	水産2種及びVの欄に掲げるもの	0.6mg/L以下
V	水産3種、工業用水、農業用水、環境保全	1mg/L以下

全窒素はペルオキシ二硫酸カリウム・水酸化ナトリウム分解紫外線吸光度法を用いて測定を行った(Wetzel and Gene: 1979)。この方法ではペルオキシ二硫酸カリウム・水酸化ナトリウムによりサンプル中の窒素をすべて $\text{NO}_3^-$ にし、それを220nmで図測るものである。次のような操作で測定を行った。

1. 混合試薬酸化剤：ペルオキシ二硫酸カリウム25g、ホウ酸15g、3.75M水酸化ナトリウム水溶液50mlをイオン交換水に入れ500mlに調製した。
2. 硝酸カリウム標準液：硝酸カリウム7.2182gをイオン交換水に溶解し、溶液1Lを調整する。この溶液は1000mg/Lとなる。これをもとに0、0.25、0.5、1、2mg/Lの5つの濃度の水溶液を調製した。
3. 共栓付き試験管にサンプルと硝酸カリウム標準液をそれぞれ5mlずつとり、それらに混合試薬を5mlずつ加えた。
4. サンプルと5つの濃度の硝酸カリウム水溶液に混合試薬を加えたものを密封し、121°Cで30分オートクレーブ処理を行った。
5. 220nmの波長でまず硝酸カリウム水溶液の濃度を測り、検量線を作成する。
6. 3で作成した検量線を基に、各サンプルの $\text{NO}_3^-$ 濃度を測定した

### 3-4-2 無機態窒素

無機態窒素は硝酸態窒素( $\text{NO}_3^-$ -N)、アンモニア態窒素( $\text{NH}_4^+$ -N)、亜硝酸態窒素( $\text{NO}_2^-$ -N)の合計である。

無機態窒素の測定はイオンクロマトグラフィーを用いて以下の測定原理で行った。

イオンクロマトグラフィーは溶液中のイオン成分を測定する方法であり、陰イオンクロマトグラフィーでは $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等、陽イオンクロマトグラフィーでは $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 等の分析に有効であり、分離カラム（イオン交換樹脂）による各イオン成分の保持時間の差により分離し、分離したイオン成分の導電率を検出して濃度を算出した。

### 3-5 他の河川（遠賀川、城井川）と筑後川の比較

河川汚染の原因はその河川の流域の土地利用で大幅に変わることが知られている。よって流域の土地利用が異なる他の河川を比較対照とすることで、河川の特徴をより明確に評価することができる。そこで筑後川に次ぐ九州第2位の1級河川の遠賀川、福岡県築上郡築上町を流れる城井川で行った同様の調査のデータを参照することで各河川の特徴を比較し検討を行った。

#### 3-5-1 比較河川の概要

遠賀川は、福岡県嘉穂町の馬見山（標高978m）にその源を発し、筑豊平野を北流しながら、途中、穂波川、彦山川など多くの支流を合せ響灘に注いでいる。流域面積1,026km<sup>2</sup>、幹川流路延長61kmでありその内訳として山地等が819.48km<sup>2</sup>、水田や果樹園等の農地が149.114km<sup>2</sup>、宅地等市街地が57.56km<sup>2</sup> をしめている。

（遠賀川河川事務所HP：<http://www.qsr.mlit.go.jp/onga/>）。

流域内市町村は6市25町1村となっており、流域内人口は約67万人で、九州の1級河川では筑後川に次ぎ第2位である。流域の気候の特徴として、年平均降水量1990mmはその60%が梅雨時に集中しているため、洪水被害もその時に多く見られる。また、近年の天候の傾向として局所的かつ短時間での集中豪雨がみられ、河川の水量が急激に上がる傾向がみられる。遠賀川で採水を行った地点は別紙付録の表8-1に示す。

城井川は主に農業地帯を流域に有し、生活排水の影響が下流域に限定される2級河川である。しかし、同じ遠賀川と同様英彦山を源流としており、地質的に共通していることや同一気候条件下にあることなどの共通事項もある。遠賀川同様に城井川で採水を行った地点は別紙付録の表8-2に示す。

## 4. 結果及び考察 Results and Discussion

### 4-1. リン

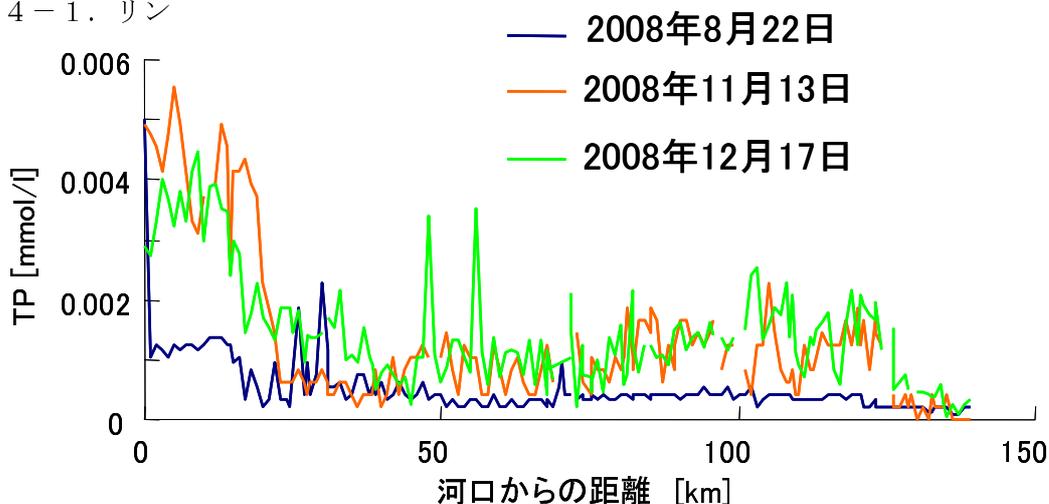


図4-1. 筑後川における全窒素の測定結果

図4-1より全リンは筑後川において河口～25km地点まで高い値を示しており、これは筑後川河口において有機物が無機化されるプロセスからリンが回帰していることを示している。このプロセスから河口域での高い生産性を支えている要因となっていることが推察される。また2008年8月22日の測定結果を見ても分かるように、堆積物が有光層から隔離されているため夏季におけるリンの負荷はしばしば低いことが確認できた。

#### 4-2. 窒素

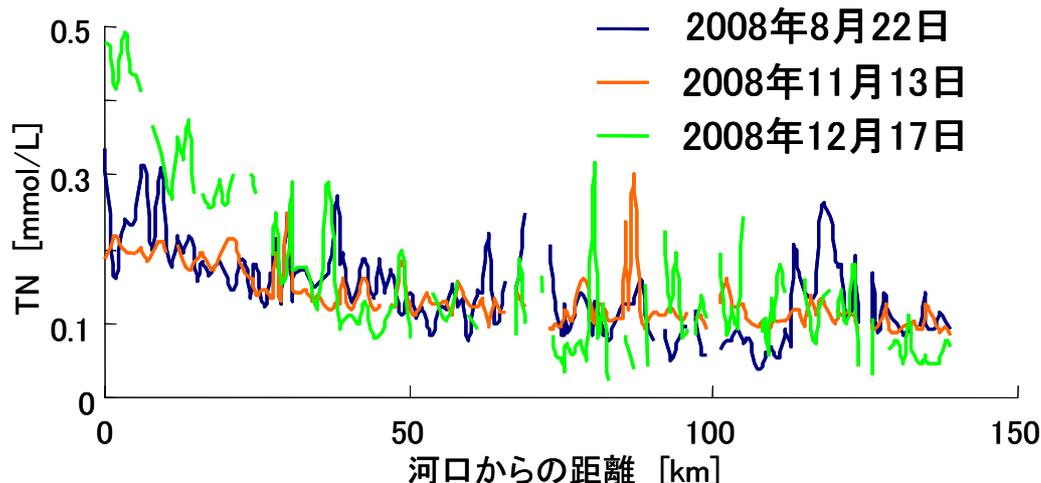


図4-2. 筑後川における全窒素の測定結果

図4-2より全窒素は筑後川において120km地点で高い値を示しており、これは周辺が畑であることから家畜、糞尿、農業排水や堆肥中の硝酸態窒素が地下水への浸透していることによるためであり、面源汚染である農業、畜産排水の影響を受けていることが確認された。

#### 4-3. TP/TNとクロロフィルa+フェオフィチンa

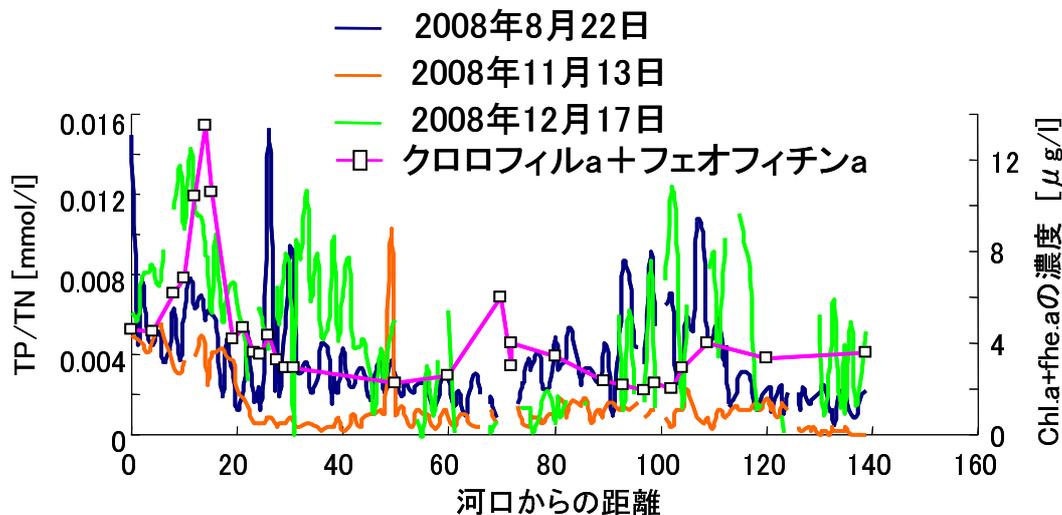


図4-3. 筑後川におけるTP/TNとクロロフィルa+フェオフィチンaの測定結果

全窒素、全リンの測定結果よりTP/TNを求め、クロロフィルa+フェオフィチンaとの測定結果を示した。図4-3よりTP/TNは河口~25km付近で高い値を示しており、クロロフィルa+フェオフィチンaの値も同様の範囲で高い値を示している。このことから先ほど全リンのところでも述べたように、上流から運ばれて堆積した有機物が無機化されるプロセスから一次生産となる植物プランクトンのクロロフィルa+フェオフィチンaの生産性を高めていることが確認できた。

#### 4-4. イオウ

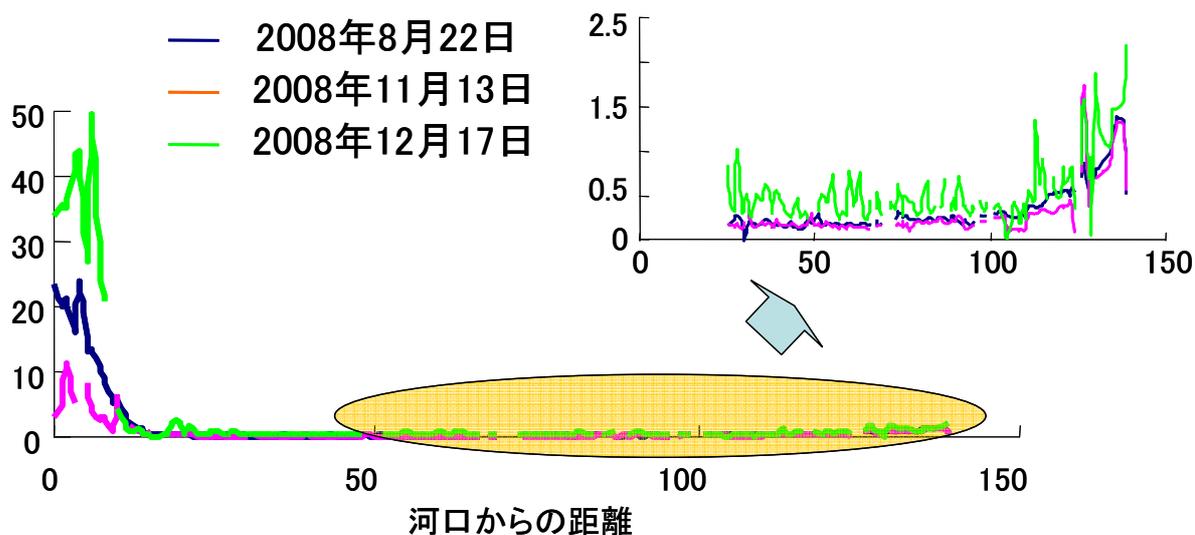


図4-4. 筑後川におけるイオウの測定結果

図4-4より筑後川において上流、下流域でピークが見られた。これは上流域において火山性の湧水の影響から $SO_4^{2-}$ の値が増加しているためである。また下流域では15kmまで $SO_4^{2-}$ の値が高いがこれは海水が流入しているためと考えられる。

#### 4-5 他の河川（遠賀川、城井川）との筑後川の比較

筑後川、遠賀川、城井川で $SO_4^{2-}/Cl^-$ を測定したところ下図のような結果が得られた。

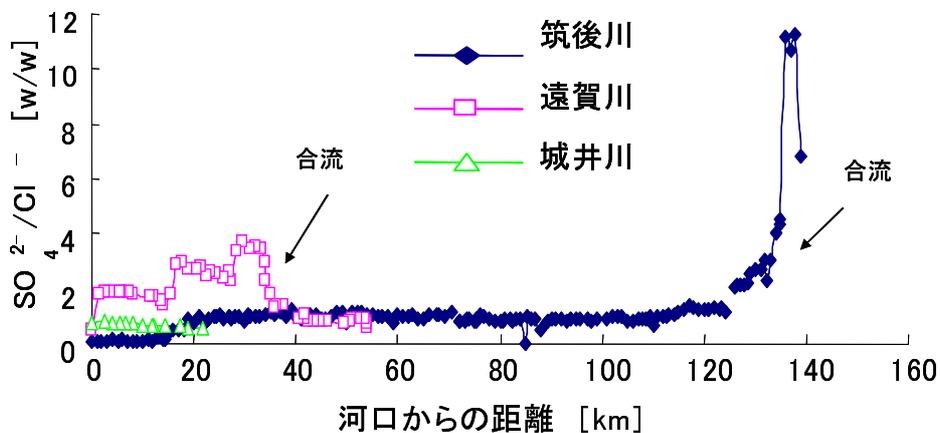


図4-5. 筑後川、遠賀川、城井川における $SO_4^{2-}/Cl^-$ の分布

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ は黄鉄鉱酸化が起源の硫酸が河川の水質に影響を与えているかを評価する指標として用いられ各河川でそれぞれ特徴が見られた。まず筑後川において上流域で火山性の湧水の影響から $\text{SO}_4^{2-}$ が増加し、下流域では海水の $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 値が0.14であることから河口から15kmまで海水が流入していることが確認できた。また遠賀川では河口から20km、32km地点で炭鉄由来のパイライト(黄鉄鉱)の酸化による硫酸イオンの溶出の影響が確認された。城井川ではどちらの影響も確認されなかった。

この結果から筑後川では上流域で面源汚染である火山性の湧水の影響を受けていること、遠賀川、城井川と比較することで下流域では他の河川に比べて大きく海水の影響を受けていることが確認された。

## 5. 結論 Conclusion

以上の結果より筑後川でリンは上流から河口まで運ばれて堆積した有機物が無機化されるプロセスからリンが回帰し、河口の高い生産性を支えている要因となっていること、窒素は河口から120km地点で家畜、糞尿、農業排水による硝酸性窒素汚染が見られ、面源汚染が確認できたこと、イオウは他の河川に比べて海水の影響を大きく受けていること、上流が面源汚染である火山性の湧水の影響を受けていることが明らかとなった。

また1km間隔で河口から上流まで採水を行い河川事務所が行っている採水のポイント数を増やすことで、詳細な把握が困難である面源汚染の影響を明らかにすることができこの手法が有用であることが分かった。

## 6. 謝辞 Acknowledgements

原口昭教授、伊豫部勉特別研究員をはじめ、本研究を進めるにあたりご指導及びご協力いただきました全ての方々に深く御礼申し上げます。

## 7. 参考文献 References

- 1) 河川水質試験方法(案) 1997年版
- 2) 公害防止の技術と法規編集委員会 新・公害防止の技術と法規 2006 水質編 産業環境管理協会
- 3) 日本分析化学会北海道支部編(1994) 水の分析 - 第4版 -
- 4) 石塚正秀、寺本健士、紺野雅代ら(2005) 紀ノ川下流の淡水域・汽水域における冬期から夏季の栄養塩・植物プランクトンの現地調査 水工学論文集、第49巻
- 5) 筑後川河川事務所 HP

<http://www.qsr.mlit.go.jp/chikugo/shiru/01-gaiyou/chikugo/index.html>

6) 遠賀川河川事務所 HP : <http://www.qsr.mlit.go.jp/onga/>

7) Keisuke Michiki, Akira Haraguchi, Takashi Kadono, Tomonori Kawano, Kohiji Nakazawa ,  
Syohei Nishihama, Takuya Suzuki, Kazuya Uezu, Yuko Yahata and Kazuharu Yoshizuka, 2005  
Spatial and Seasonal Variations of Water Chemical Environments of the Ongagawa River

## 8. 付録

表8-1. 遠賀川サンプルポイント詳細

ポイント	目標または通称	源流からの距離(km)	ポイント	目標または通称	源流からの距離(km)
OGR 1	遠賀川源流		HGS 1	HGS(彦山源流スペシャル)	0.00
02	遠賀川源流公園	0.00	HGR 2	HGR(彦山源流)	1.04
03	一の瀬橋	0.43	H3	彦山大権現付近	2.59
04	市杵島橋	1.99	H4	しゃくなげ荘	3.57
BCM 5	ばーちゃんち前	3.04	H5	深倉園地 障子橋	4.83
06	千束野橋	3.51	H6	仙道橋	5.78
07	田出原橋	4.54	H7	ひこさん駅	7.32
08	天神橋	7.62	H8	英彦中学校	8.40
09	鷺迫橋、朝日木工西	9.23	KBH 9	KBH(解剖の碑)	9.52
010	平成橋	10.27	H10	柳原バス停付近、宮平食品	10.65
011	上河原橋	11.59	H11	栢田付近、きふねぼし	12.54
012	中川原第一用水水樋管	12.32	H12	野田第2排水樋管	13.95
013	上西郷橋	13.36	H13	ビューティサロンやまぐち	15.61
014	光代橋	15.08	H14	岩瀬二号橋	16.74
015	東口橋	16.25	H15	丹波堰	17.48
016	田中橋	17.67	DGB 16	DGB(大行事橋)	18.80
017	なかえ橋	18.25	H17	梅田バス停 田川農協	20.19
INA 18	稲築橋	18.93	H18	上今任バス停付近(今任橋)	21.67
019	岩崎歩道橋、宮前橋	19.85	H19	六本松橋(出雲大社)	22.28
020	新宮ノ前橋	20.16	ITD 20	ITD(今任)	22.83

021	白門堰改修記念 碑対岸	20.88	H21	鎮西中学校前(経 塚橋)	24.56
022	コンクリート塊 仮置き場	21.93	H22	成導寺橋	25.41
023	鶴三緒橋上流	22.99	H23	小坂産婦人科前	26.06
024	菰田小学校前	24.35	SI0 24	SI0(下伊田、永浦 橋)	27.03
025	芳雄橋下	25.45	H25	天台律教英彦山 (高柳堰)	28.33
026	飯塚大橋	26.57	H26	金田大橋	29.87
IDD 27	飯塚大橋下流	26.97	H27	宝見橋	31.66
028	川島橋下流	28.00	H28	上野橋	33.39
029	鯉田橋下流	29.43	H29	上野病院(井土バ ス停付近)	34.74
030	鯉田排水機場、飯 塚市境	30.73	NGB 30	NGB(岡森堰)	36.42
031	口の原橋	31.32	H31	境橋	38.37
032	ふれあい橋	32.60	H32	勘六橋下流	
033	御徳大橋	33.47			
034	鴻の巣橋	35.09			
035	歩道橋(勝野駅 前)	36.16			
036	新橋	37.22			
NYM 37	直方役所前	38.44			
合流					
OH1	筑豊電鉄鉄橋下				39.82
OH2	野島製作所				40.23
KYS OH3	KYS(木屋瀬)				41.96
OH4	楠橋ポンプ場				42.59
OH5	ENEOS 瓜生石油前				45.74
OH6	中間市役所前				46.42
OH7	中鶴グラウンド				47.98
OH8	中間大橋				48.26

OH9	立屋敷遺跡あと	50.21
OH10	広渡バス停	51.46
MRP OH11	MRP(みどりんぱあーく)	52.63
OH12	遠賀川漕艇場	53.98

表8-2. 城井川サンプルポイント詳細

ポイント	地点名	原点からの距離(km)
1	牧の原橋	0.00
2	吉川橋	1.94
3	越崎橋	4.78
4	畦津橋	5.25
5	丸岩橋	6.67
6	上川原橋	8.11
7	上城井公民館	9.31
8	立岩橋	10.51
9	竜神橋	10.64
10	平田プロパン	11.78
11	安部自転車前	12.45
12	城井中前	13.40
13	新六兵衛橋	14.27
14	下香楽橋	15.56
15	赤幡橋	16.67
16	郷原橋	18.07
17	下渡橋	19.66
18	寺渡橋	21.22